

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001083713 A**

(43) Date of publication of application: **30.03.01**

(51) Int. Cl
G03F 7/42
H01L 21/027

(21) Application number: **11258118**

(22) Date of filing: **10.09.99**

(71) Applicant: **TOKYO OHKA KOGYO CO LTD**

(72) Inventor: **WAKIYA KAZUMASA**
KOBAYASHI MASAICHI

(54) **PHOTORESIST REMOVING SOLUTION AND
METHOD FOR REMOVING PHOTORESIST USING
THE REMOVING SOLUTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresists removing solution excellent in ability to remove residue such as a degenerated photoresist film produced after ashing and residue on etching (metal deposition) and excellent in property of preventing the corrosion of a substrate in rising with water and to provide a method

for removing a photoresist using the removing solution.

SOLUTION: The salt of hydrofluoric acid and a metal ion-free base, a water- soluble organic solvent, a basic material and water are blended to obtain the objective photoresist removing solution. A substrate is subjected to etching and ashing in succession with a photoresist pattern formed on the substrate as a mask, the photoresist pattern is removed using the removing solution and then the substrate is rinsed with water.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-83713

(P2001-83713A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード(参考)

G 0 3 F 7/42

G 0 3 F 7/42

2 H 0 9 6

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 2 B 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-258118

(22)出願日

平成11年9月10日(1999.9.10)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72)発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74)代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

Fターム(参考) 2H096 AA25 HA13 HA14 LA03

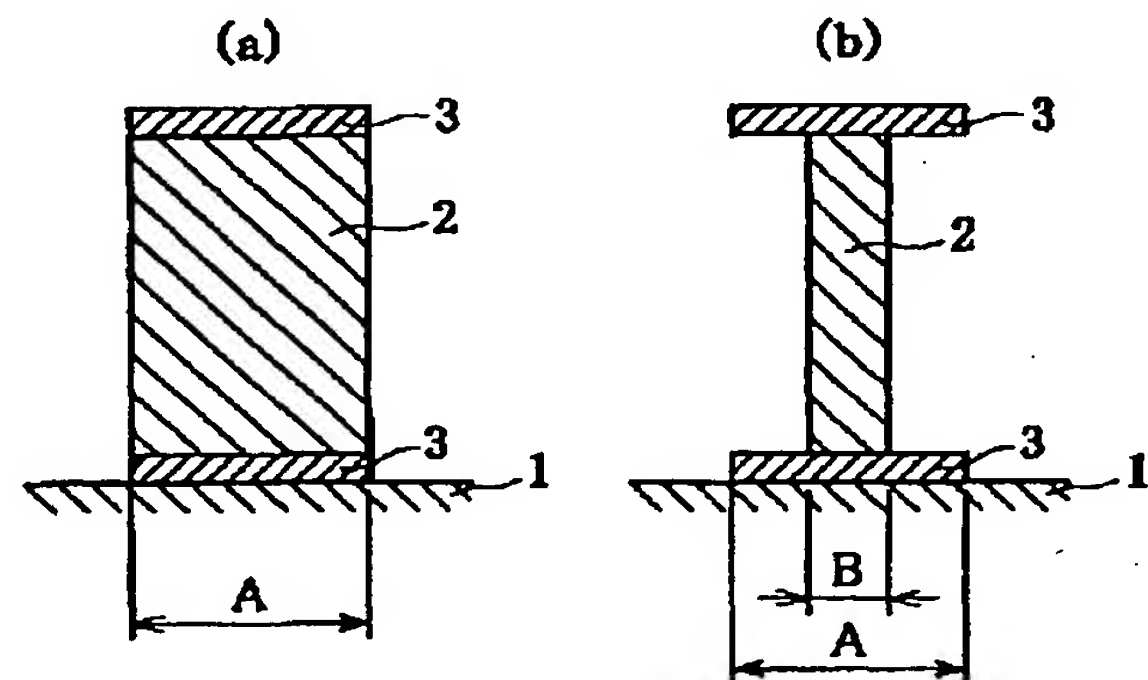
5F046 MA02

(54)【発明の名称】 ホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法

(57)【要約】

【課題】 アッシング処理後に生じるホトレジスト変質膜、エッチング残渣物(金属デポジション)等の残渣物の剥離性に優れ、かつ、水でのリンス処理時、基板の防食性に優れるホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法を提供する。

【解決手段】 (a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶媒、(c) 塩基性物質、および(d) 水を配合してホトレジスト用剥離液とする。そして、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして、該基板にエッチング、続いてアッシング処理をした後、上記剥離液を用いてホトレジストパターンを剥離し、次いで基板を水でリンス処理する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶媒、(c) 塩基性物質、および(d) 水を含むしてなる、ホトレジスト用剥離液。

【請求項2】 (c) 成分がアンモニア水、ヒドロキシルアミン類、および25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5~13のアミン類の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項3】 (a) 成分を形成するための金属イオンを含まない塩基が、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、アンモニア水、および低級アルキル第4級アンモニウム塩基の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項4】 (a) 成分がフッ化アンモニウム(NH₄F)である、請求項1~3のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項5】 (b) 成分がジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~4のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項6】 系中のpHが8.5~10である、請求項1~5のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項7】 基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして、該基板にエッチング処理し、続いてアッシング処理をした後、請求項1~6のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液を用いてホトレジストパターンを剥離し、次いで基板を水でリンス処理する、ホトレジスト剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法に関する。さらに詳しくは、ホトリソグラフィにおいて、エッチング処理し、続いてアッシング処理した後に生じるホトレジスト変質膜はエッチング残渣物(金属デポジション)等の残渣物の剥離性に優れるとともに、剥離時の防食性に優れ、かつ、水でのリンス処理時、基板の防食性に優れるホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法に関する。本発明はICやLSI等の半導体素子あるいは液晶パネル素子の製造に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上にCVD蒸着された金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、これを選択的に露光、現像処理をしてホトレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして上記CVD蒸着された金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜が形成された基板を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層を除去して製造される。かかる不要のホトレジスト層除去には、従来、安全性、剥離性の点から種々の有機系剥離液が用いられていた。

【0003】ここで上記CVD蒸着された金属膜としては、アルミニウム(Al)；アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、アルミニウム-銅(Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金(Al合金)；チタン(Ti)；チタンナイトライド(TiN)、チタタングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タングステン(W)、窒化タングステン(WN)、銅(Cu)等が挙げられる。また、これ以外にも、有機SOG(スピン・オン・ガラス)層等の層間絶縁層も用いられ得る。これら金属膜、絶縁膜、層間絶縁層等は、単層~複数層にて基板上に形成される。

【0004】ところで近年の集積回路の高密度化に伴い、より高密度の微細エッチングが可能なドライエッチングが主流となっている。また、エッチング後の不要なホトレジスト層除去に際し、プラズマアッシングが行われている。これらエッチング、アッシング処理により、パターンの側部や底部等に、変質膜残留物が角状となって残存したり、あるいは他成分由来の残渣物が付着して残存し、またエッチング時の金属膜を削るときに金属デポジションが発生してしまう。そこでこれらが完全に除去されないと、半導体製造の歩留まり低下をきたすなどの問題を生じる。

【0005】特に最近の基板のより一層の高集積化、高密度化においては、エッチング、アッシングの条件もより一層過酷なものとなり、金属配線の防食性、残渣物の剥離性等に対する要求も従来に比べて格段に高いものとなっており、従来の剥離液では現在の超微細化プロセスに対応できなくなっている。

【0006】ホトレジスト剥離液やアッシング後の変質膜除去液として、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含む組成物が多用されているが、このような例として、例えば、特定の第四級アンモニウム塩とフッ素化合物、さらには有機溶媒を含む半導体装置洗浄剤(特開平7-201794号公報)、フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、および水溶性有機溶媒を含み、系のpHが5~8のレジスト用剥離液組成物(特開平9-197681号公報)、フッ素化合物、水溶性有機溶剤、および水をそれぞれ特定量含有する半導体装置用洗浄剤(特開平11-67632号公報)、特定の第

四級アンモニウム水酸化物、酸化還元電位を有する求核アミン化合物、糖類および／または糖アルコール類、水をそれぞれ特定の配合割合で含有する剥離剤（特開平9-283507号公報）等が知られている。

【0007】しかしこれら各公報に記載の従来の剥離液、洗浄剤では、最近の高集積、高密度化した基板上に形成された金属配線の腐食を実用レベルにまで防止し得るまでには至っていない。

【0008】また、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する剥離液、洗浄剤では、剥離や洗浄等の処理後、通常水リンス処理を行うが、このとき腐食が起こりやすいという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、特に最近の高集積化した基板上に形成された金属層のエッチング処理、続いてアッシング処理した後に発生するデポジション（残渣物）、ホトレジスト変質膜等の剥離性に優れるとともに、剥離時の防食に優れ、かつ、水リンス処理時、基板の防食性に優れるホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、（a）フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、（b）水溶性有機溶媒、（c）塩基性物質、および（d）水を含有してなる、ホトレジスト用剥離液を提供する。

【0011】また本発明は、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして、該基板にエッチング処理し、続いてアッシング処理をした後、上記ホトレジスト用剥離液を用いてホトレジストパターンを剥離し、次いで基板を水でリンス処理する、ホトレジスト剥離方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳述する。

【0013】（a）成分としてのフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩において、金属イオンを含まない塩基としては、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン等の有機アミン類、アンモニア水、低級アルキル第4級アンモニウム塩基等が好ましく用いられる。

【0014】ヒドロキシルアミン類としては、具体的にはヒドロキシルアミン（ NH_2OH ）、N-メチルヒドロキシルアミン、N,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。

【0015】第1級脂肪族アミンとしては、具体的にはモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-（2-

アミノエチルアミノ）エタノール等が例示される。

【0016】第2級脂肪族アミンとしては、具体的にはジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノール等が例示される。

【0017】第3級脂肪族アミンとしては、具体的にはジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミン等が例示される。

【0018】脂環式アミンとしては、具体的にはシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0019】芳香族アミンとしては、具体的にはベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等が例示される。

【0020】複素環式アミンとしては、具体的にはピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が例示される。

【0021】低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（＝TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（2-ヒドロキシエチル）トリエチルアンモニウムヒドロキシド、（2-ヒドロキシエチル）トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、（1-ヒドロキシプロピル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。

【0022】中でも、アンモニア水、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシドは、入手が容易である上に安全性に優れる等の点から好ましく用いられる。

【0023】金属イオンを含まない塩基は1種だけを用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】これら金属イオンを含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50～60%濃度のフッ化水素酸に、金属イオンを含まない塩基を、好ましくは剥離液のpHが8.5～10程度となるように添加することで製造することができる。このような塩としては、フッ化アンモニウム（ NH_4F ）が最も好ましく用いられる。（a）成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0025】本発明剥離液では、残渣物の剥離性と水リンス処理時の金属配線の防食性のバランスをより効果的にとるという点から、本発明剥離液中、（a）成分の配合量の上限は30重量%が好ましく、特に20重量%が好ましい。また下限は0.2重量%が好ましく、特に0.5重量%が好ましい。

【0026】（b）成分である水溶性有機溶媒として

は、水および本発明の他の配合成分と混和性のある有機溶媒であればよい。

【0027】このような水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがホトレジスト膜、変質膜、残渣物の剥離性に優れるので好ましい。中でも、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等が基板に対する防食効果にも優れるため特に好ましい。

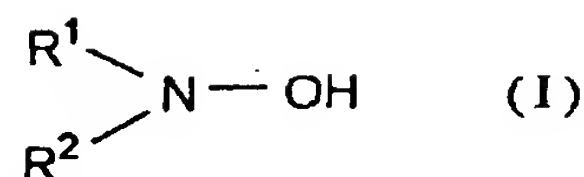
【0028】本発明剥離液では、残渣物の剥離性と水リンス処理時の金属配線の防食性のバランスをより効果的にとるという点から、本発明剥離液中、(b)成分の配合量の上限は80重量%が好ましく、特に75重量%が好ましい。また下限は30重量%が好ましく、特に40重量%が好ましい。

【0029】(c)成分である塩基性物質としては、アンモニア水、ヒドロキシルアミン類、あるいは25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5~13のアミン類等が好ましいものとして挙げられる。

【0030】上記ヒドロキシルアミン類としては、下記の一般式(I)

【0031】

【化1】



【0032】(式中、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~6の低級アルキル基を示す)で表されるものが挙げられる。

【0033】炭素数1~6の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2，2-ジメチルブチル基または2，3-ジメチルブチル基等がそれぞれ例示される。

【0034】上記ヒドロキシルアミン類として、具体的にはヒドロキシルアミン(NH₂OH)、N-メチルヒドロキシルアミン、N，N-ジメチルヒドロキシルアミン、N，N-ジエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。これらヒドロキシルアミン類は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】上記25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5~13のアミン類としては、具体的にはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N，N-ジエチルエチレンジアミン、N，N'-ジエチルエチレンジアミン、1，4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1，2-プロパンジアミン、1，3-プロパンジアミン、1，6-ヘキサンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン類；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシルエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。これらの中でも、金属配線に対する防食効果の点から上記pKaが8.5~11.5のものが好ましく、具体的にはモノエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、シクロヘキシルアミン、ピペラジン等が好ましい。

【0036】中でも、(c)成分としてアンモニア水、

ヒドロキシルアミン、モノエタノールアミン等が特に好ましく用いられる。(c)成分は、好ましくは溶液のpHが8.5～10の範囲で配合される。(c)成分を配合して系中のpHを上記範囲に調整することにより、水リンス処理時における基板の防食効果をより一層高めることができる。

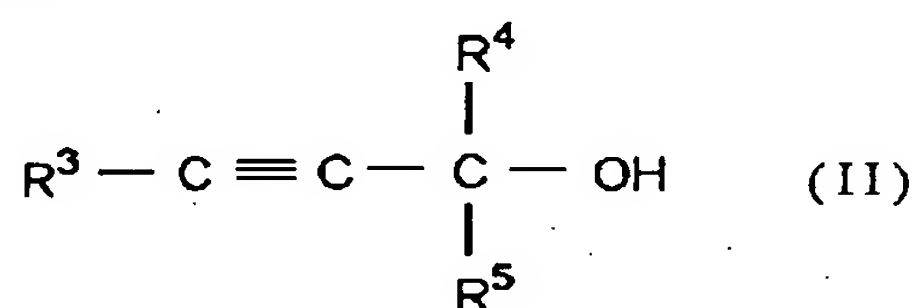
【0037】(d)成分の水は、(b)成分等に必然的に含まれているものであるが、本発明ではさらに配合される。本発明剥離液中、(d)成分の配合量の上限は50重量%が好ましく、特に40重量%が好ましい。また下限は10重量%が好ましく、特に20重量%が好ましい。

【0038】本発明剥離液にはさらに、浸透性向上の点から、任意添加成分として、アセチレンアルコールに対してアルキレンオキシドを付加したアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合してもよい。

【0039】上記アセチレンアルコールとしては、下記一般式(II)

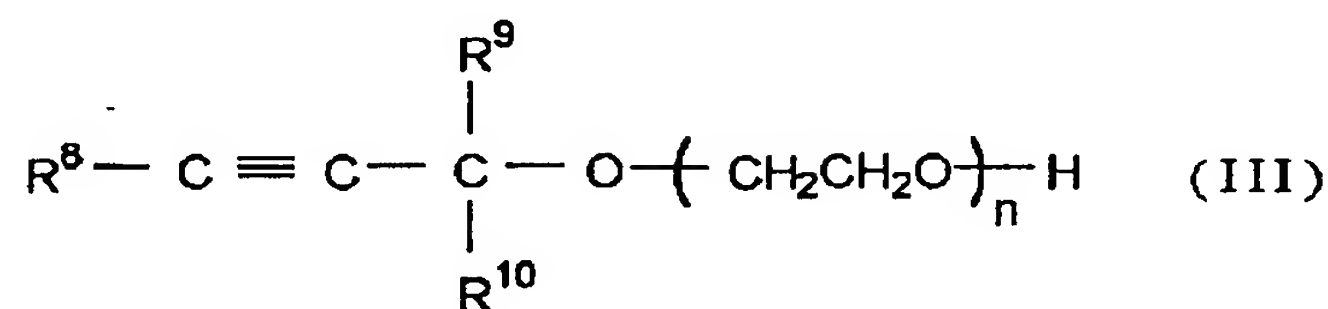
【0040】

【化2】



【0041】(ただし、R³は水素原子または下記化3

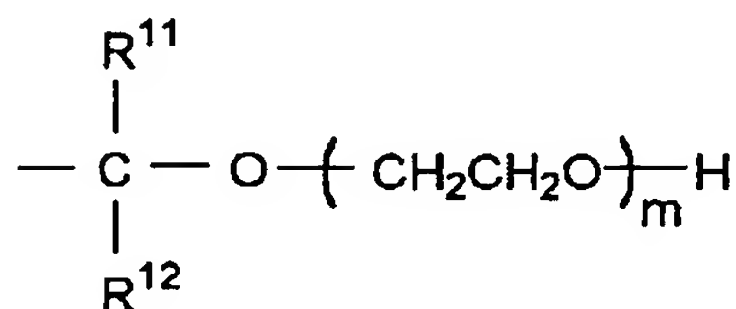
【0042】



【0048】(ただし、R⁸は水素原子または下記化5

【0049】

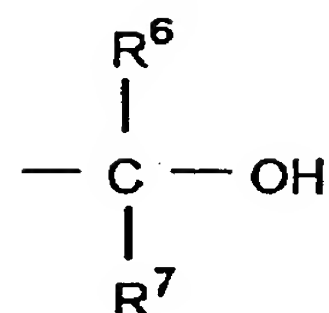
【化5】



【0050】で表される基を示し；R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)で表される化合物が好ましく用いられる。ここで(n+m)は1～30までの整数を表し、このエチレンオキシドの付加数によって水への溶解性、表面張力等の特性が微妙に変わってくる。

【0051】アセチレンアルコール・アルキレンオキシ

【化3】



【0043】で表される基を示し；R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)で表される化合物化合物が好ましく用いられる。

【0044】このアセチレンアルコールは、例えば「サーフィノール」、「オルフィン」(以上いずれもAir Product and Chemicals Inc.製)等のシリーズとして市販されており、好適に用いられる。中でもその物性面から「サーフィノール104」、「サーフィノール82」あるいはこれらの混合物が最も好適に用いられる。他に「オルフィンB」、「オルフィンP」、「オルフィンY」等も用いることができる。

【0045】上記アセチレンアルコールに付加されるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはその混合物が好ましく用いられる。

【0046】本発明では、アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物として下記一般式(III)

【0047】

【化4】

ド付加物は、界面活性剤としてそれ自体は公知の物質である。これらは「サーフィノール」(Air Product and Chemicals Inc.製)のシリーズ、あるいは「アセチレノール」(川研ファインケミカル(株)製)のシリーズ等として市販されており、好適に用いられる。中でもエチレンオキシドの付加数による水への溶解性、表面張力等の特性の変化等を考慮すると、「サーフィノール440」(n+m=3.5)、「サーフィノール465」(n+m=10)、「サーフィノール485」(n+m=30)、「アセチレノールEL」(n+m=4)、「アセチレノールEH」(n+m=10)、あるいはそれらの混合物が好適に用いられる。特に「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」の混合物が好ましく用いられる。中でも、「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を2:8～4:6(重量比)の割合で混合したものが特に好適に用いられる。

【0052】このアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合することにより、剥離液自体の浸透性を向上させ、濡れ性を向上させることができる。

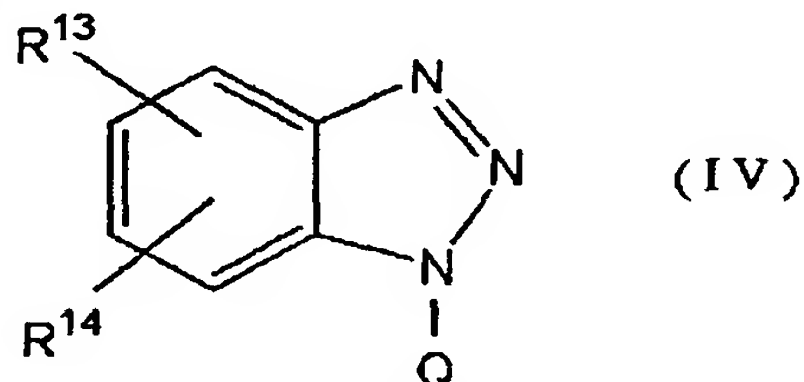
【0053】本発明剥離液中にアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合する場合、配合量の上限は5重量%が好ましく、特に2重量%が好ましい。また下限は0.01重量%が好ましく、特に0.05重量%が好ましい。上記配合量範囲よりも多くなると、気泡の発生が考えられ、濡れ性の向上は飽和しそれ以上加えてもさらなる効果の向上は望めず、一方、上記範囲よりも少ない場合は、求める濡れ性の十分な効果を得るのが難しい。

【0054】本発明剥離液には、さらに必要に応じて、防食剤を配合することができる。防食剤は、従来の有機アミン系剥離液に用いられている防食剤を任意に使用することができるが、特に、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物およびその無水物、トリアゾール系化合物、並びに糖類からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。中でも、特にCu配線が形成された基板に対しては、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体を配合することにより、Cu配線の剥離処理時、並びに水リンス処理時の腐食を有効に防止し得る。

【0055】このようなベンゾトリアゾールおよびその誘導体としては、下記一般式(IV)

【0056】

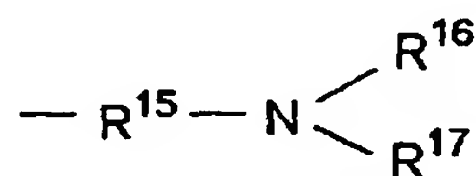
【化6】



【0057】〔式中、Qは水素原子、水酸基、または炭素原子数1～10の置換または非置換の炭化水素基、アリール基、または下記化7〕

【0058】

【化7】



【0059】(化7中、R¹⁵は炭素原子数1～6のアルキル基を示し；R¹⁶、R¹⁷は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、または炭素原子数1～6のヒドロキシアルキル基若しくはアルコキシアルキル基を示す)で表される基を示し；R¹³、R¹⁴は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～10の置換または非置換の炭化水素基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、シアノ基、ホルミル基、スルホニルアルキル基、またはスルホ基を示す)で表される化合物が挙げられる。

【0060】「炭化水素基」は、炭素原子と水素原子からなる有機基である。本発明において、上記基Q、R¹³、R¹⁴の各定義中、炭化水素基としては、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基のいずれでもよく、また飽和、不飽和結合を有していてもよく、さらに直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。置換炭化水素基としては、例えばヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基等が例示される。

【0061】また、金属配線として銅(Cu)を用いた場合、上記一般式(IV)中、Qとしては特に上記化7で表される基のものが好ましい。中でも化7中、R¹⁶、R¹⁷として、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のヒドロキシアルキル基若しくはアルコキシアルキル基を選択するのが好ましい。なお、R¹⁶、R¹⁷の少なくともいずれか一方が炭素原子数1～6のアルキル基である場合、かかる組成のベンゾトリアゾールおよびその誘導体の物性は、水溶性に乏しくなるが、該化合物を溶解せしめる他成分が剥離液中に存在する場合、好ましく用いられる。

【0062】ベンゾトリアゾールおよびその誘導体としては、具体的には、例えばベンゾトリアゾール、5,6-ジメチルベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-メチルベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、1-フェニルベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシメチルベンゾトリアゾール、1-ベンゾトリアゾールカルボン酸メチル、5-ベンゾトリアゾールカルボン酸、1-メトキシーベンゾトリアゾール、1-(2,2-ジヒドロキシエチル)-ベンゾトリアゾール、1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-ベンゾトリアゾール、あるいはイルガメットシリーズとしてチバ・スペシャリティ・ケミカルズより市販されている、2,2-[[(4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール、2,2-[[(5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール、2,2-[[(4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタン、または2,2-[[(4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスプロパン等を挙げることができる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール、1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-ベンゾトリアゾール、2,2-[[(4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール、2,2-[[(5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール等が、Al合金配線やCu配線の防食効果の点などから好ましく用いられる。

【0063】本発明剥離液中、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体を配合する場合、Al合金配線やCu配線の防食効果、並びに変質膜等のアッシング後残渣物の剥離性の点から、配合量の上限は10重量%が好ましく、

さらには5重量%が好ましい。また下限は0.1重量%が好ましく、さらには0.5重量%が好ましい。

【0064】本発明のホトレジスト用剥離液は、ネガ型およびポジ型ホトレジストを含めてアルカリ水溶液で現像可能なホトレジストに有利に使用できる。このようなホトレジストとしては、(i) ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、

(ii) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、

(iii) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、および(iv) 光により酸を発生する化合物、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】本発明のホトレジスト剥離方法は、リソグラフィ法により得られたホトレジストパターンを形成し、次いでエッチング処理し、続いてアッシング処理をした後、本発明ホトレジスト用剥離液を用いてホトレジストパターンを剥離し、次いで基板を水でリンス処理する工程を含む。

【0066】具体的には、(I) 金属層を形成した基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、(V) ホトレジストパターンをプラズマアッシングする工程、(VI) アッシング後のホトレジストパターンを、上記本発明ホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程、および(VII) 基板をリンス処理する工程を含むホトレジスト剥離方法が挙げられる。

【0067】上記において、金属層を形成した基板としては、アルミニウム(Al)；アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、アルミニウム-銅(Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金(Al合金)；チタン(Ti)；チタンナイトライド(TiN)、チタンタングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；銅(Cu)等の金属膜が形成された基板である。

【0068】ホトレジスト層の形成、ホトレジスト層の露光・現像、さらにはエッチング、プラズマアッシング処理は、いずれも慣用的な手段により行うことができる。

【0069】本発明剥離方法は、より具体的には、例えば以下のようにして行うことができる。

【0070】まず、シリコンウェーハ、ガラス等の基板上にAlやAl合金、Cuなどの金属層を設ける。

【0071】次いでホトレジスト組成物を金属層上に塗

布、乾燥後、露光、現像してホトレジストパターンを形成する。露光、現像条件は、目的に応じて用いるホトレジストにより適宜、選択し得る。露光は、例えば紫外線、遠紫外線、エキシマレーザ、X線、電子線などの活性光線を発光する光源、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ等により、所望のマスクパターンを介してホトレジスト層を露光するか、あるいは電子線を操作しながらホトレジスト層に照射する。その後、必要に応じて露光後加熱処理(ポストエクスポージャーバーク)を行う。

【0072】次にホトレジスト用現像液を用いてパターン現像を行い、所定のホトレジストパターンを得ることができる。なお、現像方法は特に限定されるものでなく、例えばホトレジストが塗布された基板を現像液に一定時間浸漬した後、水洗して乾燥する浸漬現像、塗布されたホトレジストの表面に現像液を滴下し、一定時間静置した後、水洗乾燥するパドル現像、ホトレジスト表面に現像液をスプレーした後に水洗乾燥するスプレー現像等、目的に応じた種々の現像を行うことができる。

【0073】次いで、形成されたホトレジストパターンをマスクとして、上記金属層を選択的にエッチングし、続いてプラズマアッシング処理した後、基板表面に付着、残存するアッシング後のホトレジスト残渣(変質膜)等の残渣物を本発明剥離液に接触させて剥離処理する。

【0074】エッチングはウェットエッチング、ドライエッチングのいずれでもよく、また両者を組み合わせて用いてもよいが、本発明ではドライエッチングが好ましく用いられる。

【0075】アッシングは、ホトレジストパターンを除去するための処理であるが、アッシングによりホトレジストパターンが一部変質膜として残ったり、あるいはエッチング残渣物(金属デポジション)が残ることが多々ある。本発明は、これらアッシング工程後のホトレジスト膜(変質膜)、エッチング残渣物(金属デポジション)の剥離に有効である。

【0076】剥離処理は通常、浸漬法、スプレー法により施される。剥離時間は、剥離される十分な時間であればよく、特に限定されるものではないが、通常、10～20分間程度である。

【0077】次いで水でリンス処理を行う。本発明剥離液を用いることにより、従来、AlやAl合金、Cu等の金属配線に対し腐食が起こりやすかった不具合を解消し、これら金属配線に対する防食効果を格段に向上させることができた。特に、従来、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する剥離液や洗浄剤では、この水リンス時に腐食が発生しやすかったのに対し、本発明では、水リンス処理においても腐食を有効に防止することができた。

【0078】なお、ホトレジストの種類によっては、化

学増幅型ホトレジストに通常施されるポストエクスポージャーである露光後の加熱処理を行ってもよい。また、ホトレジストパターンを形成した後のポストベークを行ってもよい。

【0079】さらに、金属配線として、特に銅(Cu)が形成された基板を用いた場合、本発明の剥離方法としては、以下に示す方法がより好ましく適用される。

【0080】すなわち、(I) Cu配線を形成してなる基板上にエッチングストッパー層、さらにその上層に層間絶縁層を設ける工程、(II) 該層間絶縁層上にホトレジスト層を設ける工程、(III) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(IV) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(V) 該ホトレジストパターンをマスクとして層間絶縁層を、エッチングストッパー層を残存させて、エッチングする工程、(VI) ホトレジストパターンをプラズマアッシングする工程、(VII) エッチング工程後のホトレジストパターンを、上記本発明剥離液を用いて層間絶縁層より剥離する工程、(VIII) 残存するエッチングストッパー層を除去する工程、および(IX) 続いて基板を水でリンス処理する工程、を含むホトレジスト剥離方法が例示される。

【0081】上記(V)工程において、エッチングストッパー層としては、例えば、SiN等の窒化膜などが挙げられる。ここでエッチングストッパー層を残存させて層間絶縁層をエッチングすることにより、後続工程のプラズマアッシング処理の影響をCu配線が実質的に受けない。

【0082】上記Cu配線を形成した基板を用いる場合、Cu配線としては、Cuを主成分(例えば、含量90重量%以上程度)としたAl等の他の金属を含むCu合金配線であっても、また純Cu配線であってもよい。

【0083】上記剥離方法としては、具体的には、例えばシリコンウェーハ、ガラス等の基板上に、Cu配線を形成し、この上に、所望によりSiN膜などからなるエッチングストッパー層を設け、さらにその上層に、層間絶縁層(有機SOG層、等)を形成する。

【0084】次いでホトレジスト組成物を層間絶縁層上に塗布、乾燥後、露光、現像してホトレジストパターンを形成する。露光、現像条件は、目的に応じて用いるホトレジストにより適宜、選択し得る。露光は、例えば紫外線、遠紫外線、エキシマレーザ、X線、電子線などの活性光線を発光する光源、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ等により、所望のマスクパターンを介してホトレジスト層を露光するか、あるいは電子線を操作しながらホトレジスト層に照射する。その後、必要に応じて露光後加熱処理(ポストエクスポージャーベーク)を行う。

【0085】次にホトレジスト用現像液を用いてパターン現像を行い、所定のホトレジストパターンを得ること

ができる。なお、現像方法は特に限定されるものでなく、例えばホトレジストが塗布された基板を現像液に一定時間浸漬した後、水洗して乾燥する浸漬現像、塗布されたホトレジストの表面に現像液を滴下し、一定時間静置した後、水洗乾燥するパドル現像、ホトレジスト表面に現像液をスプレーした後に水洗乾燥するスプレー現像等、目的に応じた種々の現像を行うことができる。

【0086】次いで、形成されたホトレジストパターンをマスクとして、エッチングストッパー層を残存させて層間絶縁層を選択的にエッチングし、次いで、次いでプラズマアッシング処理により不要のホトレジスト層を除去した後、上記残存するエッチングストッパー層を除去し、微細回路(ホールパターン)を形成する。プラズマアッシング処理を施す場合、アッシング後のホトレジスト残渣(変質膜)、エッチング残渣(金属デポジション)が基板上に残渣物として付着、残存するが、これら残渣物を本発明剥離液に接触させて、基板上の残渣物を剥離除去することができる。

【0087】エッチングはウェットエッチング、ドライエッチングのいずれでもよく、また両者を組み合わせて用いてもよいが、本発明ではドライエッチングが好ましく用いられる。

【0088】剥離処理は通常、浸漬法、スプレー法により施される。剥離時間は、剥離される十分な時間であればよく、特に限定されるものではないが、通常、10～20分間程度である。

【0089】上記剥離工程の後、水でリンス処理を行う。従来、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する剥離液や洗浄剤では、この水リンス時に腐食が発生しやすかったのに対し、本発明では、水リンス処理においても腐食を有効に防止することができる。

【0090】この後、上記の方法において形成されたパターン、特にホールパターン内にCuをめっき等の手段により埋め込むこと等により導通部を形成し、所望によりさらに上部に、同様にして層間絶縁層、ホールパターンを形成して導通部を形成し、多層Cu配線基板を製造することができる。

【0091】本発明の剥離液およびこれを用いた剥離方法は、高集積化、高密度化した基板においても、アッシング後に生じたホトレジスト膜(変質膜)、エッチング残渣物(金属デポジション)の剥離に優れた効果を有し、また、水処理時における各種金属配線、金属層等に対する腐食を有効に防止し得る。

【0092】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り重量%で示す。

【0093】(実施例1～6、比較例1～2)シリコンウェーハ上に順次第1層としてTiN層を、第2層とし

てAl-Si-Cu層を、第3層としてTiN層を形成した基板に、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3300（東京応化工業（株）製）をスピンナー塗布し、90℃にて90秒間のプリベークを施し、膜厚0.2μmのホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層をNSR-2005i10D（ニコン（株）製）を用いてマスクパターンを介して露光し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて現像処理し、次いで120℃で90秒間のポストベークを行って、ライン・アンド・スペース0.6μmのホトレジストパターンを得た。

【0094】次に、上記ホトレジストパターンが形成された基板に対してエッチング装置TSS-6000（東京応化工業（株）製）を用いて、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5mmTorr、ステージ温度20℃で168秒間基板をエッチング処理し、次いで酸素とトリフルオロメタンの混合ガスを用い、圧力20mmTorr、ステージ温度20℃で30秒間、アフターコーロージョン処理（塩素原子を除く処理）を行った。

【0095】次いでホトレジストパターンをアッシング装置TCA-3822（東京応化工業（株）製）で、圧力1.2mmTorr、ステージ温度220℃で40秒間ホトレジストパターンのアッシング処理を行ったが、アッシング残渣（変質膜）があった。

【0096】続いて、上記処理済みシリコンウェーハを、表1に示す各組成の剥離液に25℃、20分間浸漬

処理し、それぞれ変質膜剥離処理を行った。剥離処理後の変質膜の剥離状態、および第1層から第3層の金属配線（特に第2層のAl-Si-Cu配線）の腐食の状態をSEM（走査型電子顕微鏡）写真の観察により評価した。

【0097】その結果、実施例1～6、比較例1～2のいずれにおいても、変質膜の剥離性が良好であった。また、第1～3層の金属配線に腐食がみられなかった。

【0098】このときの金属配線パターンの模式図を図1（a）に示す。同図中、符号1は基板、符号2はAl-Si-Cu層、符号3はTiN層を示す。また「A」がパターンのライン幅を示す。

【0099】〔水リンス時の防食性〕水リンス時の腐食の状態を評価するために、表1の組成の剥離液に対して水をあらかじめ加えた溶液（剥離液：水＝3：7（重量比））を調製して、最も苛酷な水リンス条件を強制的につくり、この溶液中に変質膜剥離処理後の上記基板を25℃、3～20分間浸漬した。このときの第2層のAl-Si-Cu配線の腐食の状態をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察し、発生したサイドエッチング量より単位時間あたりのエッチングレート（nm/min）を算出した。結果を表2に示す。

【0100】なお、表2におけるAl-Si-Cu配線のサイドエッチングの様子を図1（b）により模式的に示す。上記エッチングレートは、図1（b）中、（A-B）/2（nm）で示される。

【0101】

【表1】

	ホトレジスト用剥離液 (wt%)					pH
	(a)成分	(b)成分	(c)成分	(d)成分	他配合成分	
実施例1	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.1)	水(30.0)	—	8.9
実施例2	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.3)	水(30.0)	—	9.2
実施例3	FA(1.0)	DMSO(残部)	HA(0.2)	水(30.0)	—	9.0
実施例4	FA(1.0)	NMP(残部)	MEA(0.1)	水(30.0)	—	9.2
実施例5	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.1)	水(30.0)	アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物(0.1)	8.9
実施例6	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.2)	水(30.0)	ベンゾトリアゾール誘導体(1.0)	8.9
比較例1	FA(1.0)	DMSO(残部)	—	水(30.0)	フッ化水素酸(0.05)	8.2
比較例2	FA(1.0)	DMSO(残部)	—	水(30.0)	—	8.3

【0102】なお、表1中、FAはフッ化アンモニウムを；DMSOはジメチルスルホキシドを；AAはアンモニア水を；HAはヒドロキシルアミンを；NMPはN-メチル-2-ピロリドン；MEAはモノエタノールアミンを、それぞれ示す。また、実施例5において「アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物」は、

「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を3：7（重量比）の割合で混合したもの（川研ファインケミカル（株））を用いた。また、実施例6において「ベンゾトリアゾール誘導体」は、2，2-〔〔（4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル）メチル〕イミノ〕ビスエタノールを用いた。

【0103】

【表2】

	Al-Si-Cu 配線のエッチングレート (nm/min)
実施例1	11
実施例2	5
実施例3	9
実施例4	6
実施例5	10
実施例6	8
比較例1	31
比較例2	56

【0104】（実施例7）Cu配線が形成された基板の上に、SiN層からなるエッチングストッパー層を設け、さらにその上層に、有機SOG膜からなる層間絶縁膜を形成し、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジスト組成物であるTHMR-iP3300（東京応化工業（株）製）をスピンナーで塗布し、90℃で90秒間、プリベークを施し、膜厚2.0μmのホトレジスト層を形成した。

【0105】このホトレジスト層をNSR-2005i10D（ニコン（株）製）を用いてマスクパターンを介して露光し、2.38重量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液にて現像し、ホトレジストパターン（ホールスペース0.5μm）を形成した。次いで120℃で90秒間のポストベークを行った。

【0106】次に、上記条件で形成したホトレジストパターンを有する基板をドライエッチング処理した。該エッチング処理を、SiN層を残存させた状態で止め、続いてアッシング装置TCA-38228（東京応化工業（株）製）を用いてアッシング処理してホトレジスト層を除去した後、さらにドライエッチングを施し、先に残

存させた有機SOG層、SiN層を完全に除去した。このときの残渣物に対し、表1中の実施例6に示す組成の剥離液を用いて剥離処理した。

【0107】このときの残渣物の剥離性は良好で、Cuの腐食も発生していなかった。

【0108】〔水リンス時の防食性〕水リンス時の腐食の状態を評価するために、表1の実施例6に示す組成の剥離液に対して水をあらかじめ加えた溶液（剥離液：水＝3：7（重量比））を調製して、最も苛酷な水リンス条件を強制的につくり、この溶液中に変質膜剥離処理後の上記基板を25℃、3～20分間浸漬した。このときのCu配線の腐食の状態をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察した。その結果、Cuの腐食は全くみられなかった。

【0109】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の剥離液およびこれを用いた剥離方法は、高集積化、高密度化した基板においても、アッシング後に生じたホトレジスト膜（変質膜）、エッチング残渣物（金属デポジション）の剥離に優れた効果を有し、剥離時の防食性に優れるとともに、水処理時における各種金属配線、金属層等に対する腐食を有効に防止し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1（a）は実施例で得られた金属配線パターンを模式的に説明する図であり、図1（b）は本実施例、比較例で採用したエッチングレートを説明するための模式図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 Al-Si-Cu層
- 3 TiN層
- A 金属配線パターン幅
- B サイドエッチングを生じたAl-Si-Cu配線幅

【図1】

